

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-238419

(P2000-238419A)

(43)公開日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(51)Int.Cl'

B 41 M 5/00

B 41 J 2/01

識別記号

F I

マークド(参考)

B 41 M 5/00

B 41 J 3/04

B 2 C 0 5 6

1 0 1 Y 2 H 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 13 頁)

(21)出願番号

特願平11-42523

(22)出願日

平成11年2月22日(1999.2.22)

(71)出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72)発明者 向吉 俊一郎

東京都江東区東雲一丁目10番6号 王子製紙株式会社東雲研究センター内

(72)発明者 浅野 晋一

東京都江東区東雲一丁目10番6号 王子製紙株式会社東雲研究センター内

(74)代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクジェット記録用紙及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 白紙部及び印字部の光沢、印字濃度、インク吸収性、記録画像等のインクジェット記録特性に優れたインクジェット記録用紙及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 基材上に、少なくとも2層の塗工層を設けたインクジェット記録用紙であって、該塗工層の内の少なくとも表層中に、(A)平均粒子径が0.2~0.15μmの重合体エマルジョンと、(B)平均粒子径が0.01~0.15μmのコロイダルシリカとを含有することを特徴とするインクジェット記録用紙。及び表層をキャスト方式により形成することを特徴とする前記インクジェット記録用紙の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に、少なくとも2層の塗工層を設けたインクジェット記録用紙であって、該塗工層の内の少なくとも表層中に、(A)平均粒子径が0.02～0.15μmの重合体エマルジョンと、(B)平均粒子径が0.01～0.15μmのコロイダルシリカとを含有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項2】 前記(A)重合体エマルジョンの平均粒子径と前記(B)コロイダルシリカの平均粒子径との比(A)/(B)が、0.5～5.0の範囲であることを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用紙。

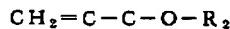
【請求項3】 前記(A)重合体エマルジョンと前記

(B)コロイダルシリカの組成比(固形分重量比)

(A)/(B)が、6.0/4.0～3/9.7の範囲である

R<sub>1</sub> O

| ||



(式中、R<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基を表し、R<sub>2</sub>は炭素数1～2の飽和若しくは不飽和の直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素を表す。)

(c) エチレン性不飽和基を有するカルボン酸およびその塩類の群より選ばれる少なくとも1種のモノマー；0.5～3.0重量%

(d) (a)～(c)のモノマーと共に重合可能なモノマー；0～20重量%

【請求項5】 前記塗工層の内の少なくとも1層の下塗り層中に、主成分として顔料と接着剤とを含有することを特徴とする請求項1記載のインクジェット記録用紙。

【請求項6】 前記顔料が、無定形シリカ、酸化アルミニウム、ゼオライト、合成スメクタイトより選ばれる、少なくとも1種であることを特徴とする請求項5記載のインクジェット記録用紙。

【請求項7】 前記下塗り層の塗工量が、1.0～2.0g/m<sup>2</sup>であることを特徴とする請求項5又は6記載のインクジェット記録用紙。

【請求項8】 基材上に、(A)平均粒子径が0.02～0.15μmの重合体エマルジョンと、(B)平均粒子径が0.01～0.15μmのコロイダルシリカとを含有する表層を設けたことを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項9】 前記表層が、キャスト方式で形成されたことを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のインクジェット記録用紙。

【請求項10】 表面の75°光沢度(JIS Z 8741)が30%以上であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載のインクジェット記録用紙。

【請求項11】 基材上、又は少なくとも1層の下塗り層を設けた基材上の該下塗り層上に、前記表層の形成用塗工液を用いてキャスト方式により仕上げることを特徴

ことを特徴とする請求項1または2記載のインクジェット記録用紙。

【請求項4】 前記(A)重合体エマルジョンが、下記の(a)～(d)のモノマーを下記に示す割合で共重合させた共重合体であって、そのガラス転移温度が30～200°Cの範囲である共重合体であることを特徴とする請求項1、2または3に記載のインクジェット記録用紙。

(a) スチレンおよびα-メチルスチレンの少なくとも1種のモノマー；5～9.5重量%

(b) 下記一般式(1)で表わされるアクリル酸エステルおよびメタアクリル酸エステルの少なくとも1種のモノマー；4.5～94.5重量%

【化1】

(1)

とする請求項9記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録用紙に関し、特に白紙部および印字部の光沢およびインクジェット記録適性に優れたインクジェット記録用紙、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェットプリンタによる記録は、騒音が少なく、高速記録が可能であり、かつ、多色化が容易なために多方面で利用されている。インクジェット記録用紙としては、インク吸収性に富むように工夫された上質紙や、表面に多孔性顔料を塗工した塗工紙等が適用されている。ところで、これらの用紙はすべて表面光沢の低い、いわゆるマット調のインクジェット記録用紙が主体であるため、表面光沢の高い、優れた外観を持つインクジェット記録用紙が要望されている。特に、最近になり、プリンタの技術が進歩し、銀塩写真に匹敵する高画質記録が可能となってきており、それに対応する印画紙様の記録媒体の要望が高まっている。

【0003】一般に、表面光沢の高い用紙としては、表面に板状顔料を塗工し、さらに必要に応じてキャレンダー処理を施した高光沢を有する塗工紙、あるいは温潤塗工層を鏡面を有する加熱ドラム面に圧着、乾燥することにより、その鏡面を写し取ることによって得られる、いわゆるキャスト塗工紙が知られている。このキャスト塗工紙はスーパーキャレンダー仕上げされた通常の塗工紙に比較して高い表面光沢とより優れた表面平滑性を有し、優れた印刷効果が得られることから、高級印刷物等の用途に専ら利用されている。

【0004】しかしながら、キャスト方式をインクジェ

ット記録用紙の製造に利用した場合、種々の難点を抱えている。すなわち、一般に従来のキャスト塗工紙は、例えばU.S. 5,275,846号に開示されており、その塗工層を構成する顔料組成物中の接着剤等の成膜性物質がキャストコーティングの鏡面ドラム表面を写し取ることにより高い光沢を得ている。他方、この成膜性物質の存在によって塗工層の多孔性が失われ、インクジェット記録時のインクの吸収を極端に低下させる等の問題を抱えている。そして、このインク吸収性を改善するには、キャスト塗工層がインクを容易に吸収できるようにボーラスにしてやることが重要であり、そのためには成膜性を減ずることが必要となるが、成膜性物質の量を減らすことにより、結果として白紙光沢が低下する。以上の如く、キャスト塗工紙の表面光沢とインクジェット記録適性の両方を同時に満足させることができることが極めて困難であった。

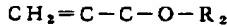
**【0005】** 本発明者等は、上記問題を解決する方法として、顔料および接着剤を主成分とする下塗り層を設けた原紙上に、エチレン性不飽和結合を有するモノマーを重合させてなる40°C以上のガラス転移点を有する共重合体組成物を主成分とする塗工液を塗工してキャスト用塗工層を形成せしめ、該キャスト用塗工層が湿潤状態にある間に加熱された鏡面ドラムに圧接、乾燥して仕上げることにより、優れた光沢とインク吸収性を兼ね備えるインクジェット記録用キャスト紙が得られることを提案した（特開平7-89220号）。しかしながら、更に光沢、記録画質等の改良が要望されている。

**【0006】**

**【発明が解決しようとする課題】** 本発明は、インクジェット記録用紙に関し、特に白紙部および印字部の光沢、印字濃度、インク吸収性、記録画質等のインクジェット記録適性に優れたインクジェット記録用紙、及びその製

R<sub>1</sub> O

| ||



（式中、R<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基を表し、R<sub>2</sub>は炭素数1～22の飽和若しくは不飽和の直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素を表す。）

(c) エチレン性不飽和基を有するカルボン酸およびその塩類の群より選ばれる少なくとも1種のモノマー；0.5～30重量%

(d) (a)～(c)のモノマーと共に重合可能なモノマー；0～20重量%

[5] 前記塗工層の内の少なくとも1層の下塗り層中に、主成分として顔料と接着剤とを含有することを特徴とする前記のインクジェット記録用紙。

[6] 前記顔料が、無定形シリカ、酸化アルミニウム、ゼオライト、合成スメクタイトより選ばれる、少なくとも1種であることを特徴とする前記インクジェット記録用紙。

造方法を提供するものである。

**【0007】**

**【課題を解決するための手段】** 本発明によれば、下記のインクジェット記録用紙及びその製造方法が提供される。

[1] 基材上に、少なくとも2層の塗工層を設けたインクジェット記録用紙であって、該塗工層の内の少なくとも表層中に、(A)平均粒子径が0.02～0.15μmの重合体エマルジョンと、(B)平均粒子径が0.01～0.15μmのコロイダルシリカを含有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

[2] 前記(A)重合体エマルジョンの平均粒子径と前記(B)コロイダルシリカの平均粒子径との比(A)/(B)が、0.5～5.0の範囲であることを特徴とする前記インクジェット記録用紙。

[3] 前記(A)重合体エマルジョンと前記(B)コロイダルシリカの組成比(固体分重量比)(A)/(B)が、6.0/4.0～3/9.7の範囲であることを特徴とする前記インクジェット記録用紙。

[4] 前記(A)重合体エマルジョンが、下記の(a)～(d)のモノマーを下記に示す割合で共重合させた共重合体であって、そのガラス転移温度が30～200°Cの範囲である共重合体であることを特徴とする前記インクジェット記録用紙。

(a) スチレンおよびα-メチルスチレンの少なくとも1種のモノマー；5～95重量%

(b) 下記一般式(1)で表わされるアクリル酸エステルおよびメタアクリル酸エステルの少なくとも1種のモノマー；4.5～94.5重量%

**【化2】**

(1)

[7] 前記下塗り層の塗工量が、1.0～2.0g/m<sup>2</sup>であることを特徴とする前記インクジェット記録用紙。

[8] 基材上に、(A)平均粒子径が0.02～0.15μmの重合体エマルジョンと、(B)平均粒子径が0.01～0.15μmのコロイダルシリカを含有する表層を設けたことを特徴とするインクジェット記録用紙。

[9] 前記表層が、キャスト方式で形成されたことを特徴とする前記いずれかに記載のインクジェット記録用紙。

[10] 表面の75°光沢度(JIS Z8741)が30%以上であることを特徴とする前記いずれかに記載のインクジェット記録用紙。

[11] 基材上、又は少なくとも1層の下塗り層を設けた基材上の該下塗り層上に、前記表層の形成用塗工液

を用いてキャスト方式により仕上げることを特徴とする前記インクジェット記録用紙の製造方法。尚、本発明において、「キャスト方式」とは、後で詳述する鏡面ドラムを利用するキャスト方式及びフィルム転写方式の両方式を含む。

【0008】即ち、本発明者等は、銳意検討を重ねた結果、基材上に、(A) 平均粒子径が0.02~0.15μmの重合体エマルジョンと、(B) 平均粒子径が0.01~0.15μmのコロイダルシリカとを含む表層を設けることにより、所望する白紙部および印字部の光沢、インクジェット記録適性に優れたインクジェット記録用紙が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明のインクジェット記録用紙は、基材上に、特定の粒径を有する(A)重合体エマルジョンと、特定の粒径を有する(B)コロイダルシリカを含有する表層と、少なくとも1層の下塗り層からなる複数の塗工層を設けたこと、或いはキャスト法により上記と同様の表層を設けたことを特徴とするものである。本発明のインクジェット記録用紙の表層を構成する(A)重合体エマルジョンは、平均粒子径が0.02~0.15μmであり、より好ましくは0.025~0.12μmであり、

R<sub>1</sub> O

| ||



(式中、R<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基を表し、R<sub>2</sub>は炭素数1~2の飽和若しくは不飽和の直鎖状または分岐鎖状の脂肪族炭化水素を表す。)

(c) エチレン性不飽和基を有するカルボン酸およびその塩類の群より選ばれる少なくとも1種のモノマー；0.5~30重量%

(d) (a)~(c)のモノマーと共に重合可能なモノマー；0~20重量%

【0011】この様な前記(a)~(d)のモノマーを前記割合で共重合させたスチレン・アクリル系共重合体エマルジョンについて具体的に説明する。

(a)のモノマーは、スチレンおよびα-メチルスチレンの少なくとも1種である。また、その共重合の割合は好ましくは5~95重量%であり、より好ましくは15~93重量%であり、さらに好ましくは30~90重量%である。5重量%未満では光沢性が不足する傾向にあり、一方95重量%を超えると記録画像の鮮明性が不足する傾向にある。

【0012】(b)のモノマーは、上記一般式(1)で表されるアクリル酸エステルおよびメタアクリル酸エステルの少なくとも1種である。具体的には例えばアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、

更に好ましくは0.03~0.10μmである。該平均粒子径が0.02μm未満ではインクの吸収性が低下し、一方0.15μmを超えると表面光沢および記録画像の発色の鮮明性が低下する。

【0010】本発明において、上記(A)エマルジョンは、平均粒子径が0.02~0.15μmの範囲のものである。このような重合体エマルジョンの具体例としては、酢酸ビニル系重合体エマルジョン、スチレン・ブタジエン共重合体エマルジョン、エチレン酢酸ビニル共重合体エマルジョン、アクリル系共重合体エマルジョン、スチレン・アクリル系共重合体エマルジョン等が挙げられる。この中でも特に、記録画像の鮮明性と光沢感の点から、スチレン・アクリル系共重合体エマルジョンが好ましく、その中でも特に下記の(a)~(d)のモノマーを下記に示す割合で共重合させた共重合体が好ましく、より好ましくはそのガラス転移温度が30~200°Cの範囲である共重合体エマルジョンである。

(a) スチレンおよびα-メチルスチレンの少なくとも1種のモノマー；5~95重量%

(b) 下記一般式(1)で表わされるアクリル酸エステルおよびメタアクリル酸エステルの少なくとも1種のモノマー；4.5~94.5重量%

#### 【化3】

(1)

メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル等が挙げられる。これらを単独で使用しても、併用しても差し支えない。また、その共重合割合は好ましくは4.5~94.5重量%で、より好ましくは10~90重量%であり、さらに好ましくは15~85重量%である。この割合が4.5重量%未満では記録濃度の発色の鮮明性が不足する傾向にあり、一方、94.5重量%を超えると記録画像の精細度が不足する傾向にある。

【0013】(c)のモノマーは、エチレン性不飽和基を持つカルボン酸およびその塩類より選ばれる少なくとも1種である。具体的には、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸およびそれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。これらは単独で使用しても、2種類以上併用しても差し支えない。また、その共重合割合は0.5~30重量%が好ましく、より好ましくは1~20重量%である。この割合が0.5重量%未満では記録画像の発色の精細度が不足する傾向にあり、一方3

0重量%を超えると光沢性が不足する傾向にある。

【0014】(d)のモノマーは、前記(a)～(c)のモノマーと共に重合可能なモノマーであり、本発明の効果を阻害しない範囲で使用しても差し支えない。具体的には、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メチレンビスアクリルアミド、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリアクリレート、スチレンスルホン酸およびその塩類、2-アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸およびその塩類等を挙げることができる。また、その共重合割合は20重量%以下が好ましい。この割合が20重量%を超えると本発明の効果が十分に得られない恐れがある。

【0015】本発明の前記(A)重合体エマルジョンの重合体のガラス転移温度は、好ましくは30～200℃の範囲であり、より好ましくは50～150℃の範囲である。ガラス転移点が低いと、特に加熱した鏡面ドラムに圧接、乾燥するキャスト方式の態様では、乾燥の際に成膜が進みすぎ、表面の多孔性が低下する結果、インクの吸収速度が低下するおそれが生じる。逆にガラス転移点が高いと乾燥の際に成膜が不十分となり、光沢が不足するおそれが生じる。そのため、ガラス転移点と、乾燥温度との関係は重要である。乾燥温度が高すぎると成膜が進みすぎ、表面の多孔性が低下する結果、インクの吸収速度が低下し、逆に乾燥温度が低すぎると、光沢に乏しくなる傾向が有り、生産性も低下する恐れがある。

【0016】また、前記(A)重合体エマルジョンの重合体の分子量は1000～1000万が好ましく、より好ましくは5000～500万である。分子量が低いと塗工膜の強度が不十分となりやすく、高いとエマルジョンの安定性が不十分となりやすい。

【0017】本発明の表層の構成成分である(A)重合体エマルジョンは、例えば常法の乳化重合方法により20～50重量%の固形分濃度で製造でき、製造法に特に制限はないが、重合体エマルジョンの平均粒子径が0.02～0.15μmの範囲になる製造条件を選択する必要がある。

【0018】重合体エマルジョンの粒径の調整は、具体的には、水に乳化剤を溶解し、例えば前記(a)、(b)、(c)、(d)の共重合成分を加えて乳化させ、ラジカル重合開始剤を加えて同時反応により乳化重合を行う方法の他、連続滴下、分割仕込み等の方法により、反応系に前記の共重合成分あるいはラジカル重合開始剤を反応系に供給する方法が挙げられる。これらの方の中では、連続滴下法が好ましい。また、前記の共重合成分を乳化剤を用いて乳化させた状態で、反応系に供給する方法も可能である。なお、重合温度は40℃～9

5℃が望ましい。

【0019】上記乳化重合に使用する乳化剤は、特に制限するものではなく、公知の乳化剤が使用可能であるが、共重合体エマルジョンの平均粒子径を制御する上で、アニオン性の乳化剤を使用するのが好ましい。このようなアニオン性の乳化剤としては、例えば、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、アリルアルキルフェニルポリエチレンオキシド硫酸エステル塩、アリルアルキルスルホコハク酸ジエステル塩等が使用可能である。また、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル等のノニオン性乳化剤や、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリビニルアルコールのスルホン化物等の高分子乳化剤を上記のアニオン性乳化剤と併用しても差し支えない。

【0020】また、上記乳化重合に使用するラジカル重合開始剤は特に制限されず、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過酸化物、これらの過酸化物との組合せで通常使用される各種のレドックス開始剤、さらには、2,2-アゾビス(アミジノプロパン)塩酸塩の様なアゾ系開始剤がいずれも使用可能である。また必要に応じて、ドデシルメルカプタン、ジアルキルアミン、アリルアルコール等の分子量調整剤を併用しても差し支えない。

【0021】次に、本発明のインクジェット記録用紙の表層を構成する(B)コロイダルシリカは、平均粒子径が0.01～0.15μmであり、好ましくは0.015～0.12μmであり、さらに好ましくは0.02～0.10μmである。該平均粒子径が0.01μm未満であると、インクの吸収性が低下する。一方、0.15μmを超えると、表面光沢および記録画像の発色の鮮明性が低下する。

【0022】上記(B)コロイダルシリカとしては、球状シリカを水に分散させたコロイド液であって、粒子表面のOH基がマイナスに帶電しており、アニオン性を示すアニオン性コロイダルシリカの他、アルミナ等で表面処理することによりノニオン性、カチオン性としたものも使用できる。上記(B)コロイダルシリカは、前記特定(A)の重合体エマルジョンとの相溶性に優れている。特に、前記(A)の重合体エマルジョンがカルボン酸及びその塩類等のアニオン性基を有する単体量を含み、得られる重合体がアニオン性の場合、(B)のコロイダルシリカはアニオン性のものが好ましい。このような(B)コロイダルシリカとしては、一般に市販されているものが使用可能であり、日本化学工業(株)のシリ

カドール、旭電化工業（株）のアデライトAT、触媒化成工業（株）のカタロイドSシリーズ、カタロイドSIシリーズ、日産化学工業（株）のスノーテックス（スノーテックスAK）等の内、前記（B）を満たすものが使用可能であるが、pH8～12のアニオン性コロイダルシリカのゲル状の分散液（重量濃度20～50%）が前記（A）重合体エマルジョンとの相溶安定性の点から好ましい。

【0023】尚、本発明において、（A）重合体エマルジョンと（B）コロイダルシリカの平均粒子径は、電気泳動光散乱光度計ELS-800（大塚電子株式会社）により測定したものである。

【0024】さらに、本発明のインクジェット記録用紙の表層を構成する（A）重合体エマルジョンの平均粒子径と（B）コロイダルシリカの平均粒子径の比（A）／（B）は、好ましくは0.5～5.0の範囲であり、より好ましくは0.6～4.0の範囲であり、さらに好ましくは0.7～3.5の範囲である。該平均粒子径の比が0.5～5.0の範囲外であると、記録画像の発色と光沢感が低下する傾向にある。

【0025】また、上記（A）重合体エマルジョンと（B）コロイダルシリカとの組成比（固形分重量比）（A）／（B）は、好ましくは60／40～3／97の範囲であり、より好ましくは50／50～5／95の範囲であり、さらに好ましくは40／60～7／93の範囲である。該（A）重合体エマルジョンの比率が60重量%を超えると、記録画像の発色の鮮明性が低下する傾向にあり、3重量%未満では光沢感が低下する傾向にある。

【0026】本発明のインクジェット記録用紙の表層には、前記（A）重合体エマルジョンと前記（B）コロイダルシリカを含有する。これらの配合割合はとくに限定されないが、表層重量に対して好ましくは10～100重量%、より好ましくは30～100重量%である。また、これら以外に、水溶性樹脂（例えばポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、シリル変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールを含むポリビニルアルコール類、カゼイン、大豆蛋白、合成蛋白質類、でんぶん、カルボキシルメチルセルロースやメチルセルロース等のセルロース誘導体）、ステレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系重合体ラテックス、ステレン-酢酸ビニル共重合体等のビニル系共重合体ラテックス等の分散性樹脂、水性アクリル樹脂、水性ポリウレタン樹脂、水性ポリエステル樹脂等、その他一般に塗工紙分野で公知公用の各種接着剤を併用して使用することもできる。

【0027】また、該表層には、本発明の必須成分である（B）コロイダルシリカの他に、更にその他の顔料を配合することもできる。顔料の種類としては、光沢、透

明性、インク吸収性の点で、前記した以外のコロイダルシリカ、非晶質シリカ、酸化アルミニウム、ゼオライト、合成スメクタイト等が好ましく、顔料の平均粒子径は、0.01～5μmが好ましく、0.05～1μmのものがより好ましい。粒子径が0.01μm未満になると、インク吸収性が必ずしも充分でなく、5μmを超えると、光沢や印字濃度の低下が起こる恐れがある。非晶質シリカとして一次粒子の平均粒子径が3nm以上40nm以下で、二次粒子の平均粒子径が10nm以上300nm以下であるシリカ微細粒子を使用すると、光沢、インクの吸収性に特に優れたものとなる。この際、コロイダルシリカ、その他の顔料と、重合体エマルジョンのイオン性は、同じ物を混合することが、混合性の点で好ましい。

【0028】更に、該表層形成用塗工液中には、白色度、粘度、流動性等を調節するために、一般的印刷用塗工紙やインクジェット用紙に使用されている顔料、消泡剤、着色剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、防腐剤及び分散剤、増粘剤等の各種助剤が適宜添加される。また、カチオン樹脂を配合し、インク染料定着性を付与させることが可能である。

【0029】さらにまた、該表層の形成において、後述するような加熱された鏡面を利用するキャスト方式やフィルム転写方式を採用することができ、本発明において、基材上に直接表層を設ける場合、該表層はキャスト方式又はフィルム転写方式により形成することができる。上記キャスト方式やフィルム転写方式により得られたインクジェット記録用紙では更に優れた光沢性や画質が得られる。このような態様では、キャストドラムやフィルム等からの離型性を付与する目的で、離型剤を添加することができる。このような離型剤としては、通常の印刷用塗工紙や印刷用キャスト紙製造の際に用いられる離型剤が使用できる。具体的には、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等のポリオレフィンワックス類、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸カリウム、オレイン酸アンモニウム等の高級脂肪酸アルカリ塩類、レシチン、シリコーンオイル、シリコーンワックス等のシリコーン化合物、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素化合物、高級脂肪酸アミド等が挙げられる。

【0030】本発明のインクジェット記録用紙の基材としては、特に限定されるものではなく、一般的塗工紙に使用される酸性紙、あるいは中性紙等の紙基材、各種合成樹脂フィルムシート、ラミネート紙等が適宜使用される。ただし該表層の形成において後述するようなキャスト方式やフィルム転写方式を採用する場合、透気性基材を使用するのが好ましく、紙基材または透気性を有する樹脂フィルムシート類を用いることができる。

【0031】上記紙基材は木材パルプと必要に応じ顔料（填料）を主成分として構成される。木材パルプは、各

種化学パルプ、機械パルプ、再生パルプ等を使用することができます、これらのパルプは、紙力、抄紙適性等を調整するために、叩解機により叩解度を調整できる。パルプの叩解度（フリーネス）は特に限定しないが、一般に250～550m<sup>1</sup> (CSF: JIS P-8121) 程度である。また、顔料は不透明性等を付与したり、インク吸収性を調整する目的で配合でき、炭酸カルシウム、焼成カオリン、シリカ、酸化チタン等が例示できる。この場合、配合量は1～20%程度が好ましい。多すぎると紙力が低下するおそれがある。更に、助剤としてサイズ剤、定着剤、紙力増強剤、カチオン化剤、歩留り向上剤、染料、蛍光増白剤等を添加することができる。更にまた、抄紙機のサイズプレス工程において、デンプン、ポリビニルアルコール類、カチオン樹脂等を塗布・含浸させ、表面強度、サイズ度等を調整できる。サイズ度は1～200秒程度が好ましい。サイズ度が低いと、塗工時に皺が発生する等操業上問題となる場合があり、高いとインク吸収性が低下したり、インクの裏抜けが発生したり印字後のカールやコックリングが著しくなる場合がある。基材の坪量は、特に限定されないが、20～400g/m<sup>2</sup>程度である。

【0032】本発明のインクジェット記録用紙では、前記特定の(A)重合体エマルジョンと特定の(B)コロイダルシリカを含有する塗工層を表層とし、該表層と基材間に下塗り層を設けることもできる。該下塗り層は主成分として顔料と接着剤とを含有することが好ましい。このような下塗り層を設けることにより、インクの吸収容量、吸収速度を高めることができる。

【0033】本発明のインクジェット記録用紙の基材上に設けられる下塗り層中に含有させる顔料は、カオリン、クレー、焼成クレー、非晶質シリカ（無定形シリカともいう）、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、サテンホワイト、珪酸アルミニウム、アルミナ、ゼオライト、合成ゼオライト、セピオライト、スマクタイト、合成スマクタイト、珪酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、珪藻土、スチレン系プラスチックピグメント、ハイドロタルサイト、尿素樹脂系プラスチックピグメント、ベンゾグアナミン系プラスチックピグメント等、一般塗工紙製造分野で公知公用の各種顔料が1種もしくはそれ以上、併用することが出来る。これらの中でも、インク吸収性の高い無定形シリカ、アルミナ、ゼオライトを主成分として使用するのが好ましい。

【0034】また、下塗り層中に含有させる接着剤としては、カゼイン、大豆蛋白、合成蛋白等の蛋白質類、澱粉や酸化澱粉等の各種澱粉類、ポリビニルアルコール、カチオン性ポリビニルアルコール、シリル変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールを含むポリビニルアルコール類、カルボキシメチセルロースやメ

チルセルロース等のセルロース誘導体、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル系重合体ラテックス、エチレン-酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス等、一般に塗工紙用として用いられている従来公知の接着剤が単独、あるいは併用して用いられる。

【0035】顔料と接着剤の配合割合は、その種類にもよるが、一般に顔料100重量部に対し接着剤1～100重量部、好ましくは2～50重量部の範囲で調節される。その他、一般塗工紙の製造において使用される分散剤、増粘剤、消泡剤、帯電防止剤、防腐剤等の各種助剤が適宜添加される。下塗り層中には蛍光染料、着色剤を添加することもできる。

【0036】上記下塗り層中には、インクジェット記録用インク中の染料成分を定着する目的で、カチオン性化合物を配合するのが好ましい。即ち、下塗り層にカチオン性樹脂を含有されると、その上に形成する前記特定の(B)コロイダルシリカを含有する表層が凝集を起こし、表層形成用塗工液の浸透が防止されるためか、特に光沢性に優れた表層が得られる。このようなカチオン性化合物としては、カチオン性樹脂や低分子カチオン性化合物（例えばカチオン性界面活性剤等）が挙げられる。印字濃度向上の効果の点ではカチオン性樹脂が好ましく、水溶性樹脂あるいはエマルジョンとして使用できる。更にカチオン性樹脂を架橋等の手段により不溶化し粒子状の形態としたカチオン性有機顔料としても使用できる。このようなカチオン性有機顔料は、カチオン性樹脂を重合する際、多官能性モノマーを共重合し架橋樹脂とするか、あるいは反応性の官能基（水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アセトアセチル基等）を有するカチオン性樹脂に必要に応じ架橋剤を添加し、熱、放射線等の手段により架橋樹脂としたものである。カチオン性化合物、特にカチオン性樹脂は接着剤としての役割を果たす場合もある。

【0037】上記カチオン性樹脂は下記のものが例示できる。具体的には、1) ポリエチレンポリアミンやポリプロピレンポリアミンなどのポリアルキレンポリアミン類またはその誘導体、2) 第2級アミン基や第3級アミン基や第4級アンモニウム基を有するアクリル樹脂、3) ポリビニルアミン、ポリビニルアミジン類、4) ジシアソニアミド-ホルマリン重締合物に代表されるジシアソニアミド-ホルマリン重締合物、5) ジシアソニアミド-ジエチレントリアミン重締合物に代表されるポリアミン系カチオン樹脂、6) エピクロロヒドリン-ジメチルアミン付加重合物、7) ジメチルジアリルアンモニウムクロライド-SO<sub>2</sub>共重合物、8) ジアリルアミン塩-SO<sub>2</sub>共重合物、9) ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、10) アリルアミン塩の重合物、11) ジアルキルアミノエチル(メタ)アクリレート4級塩重合物、1

2) アクリルアミドージアリルアミン塩共重合物等のカチオン性化合物。カチオン性化合物は、さらに印字画像耐水性を向上させる効果も有する。

【0038】下塗り層に配合するカチオン性化合物は顔料100重量部に対し、1~100重量部が好ましく、より好ましくは5~50重量部の範囲で使用することができる。配合量が少ないと印字濃度および印字耐水性向上の効果が充分には得られにくく、多いと逆に印字濃度が低下したり、画像のニジミが発生する恐れもある。上記各成分から構成される下塗り層形成用塗工液は、一般に固形分濃度を5~50重量%程度に調整し、紙基材上に乾燥重量で2~100g/m<sup>2</sup>程度、好ましくは5~50g/m<sup>2</sup>程度、更に好ましくは10~20g/m<sup>2</sup>程度になるよう塗工する。

【0039】該下塗り層形成用塗工液の塗工量が少ないと、インク吸収性改良効果が十分でなく、記録画像がじんわり、表層を設けた際の光沢性改善効果が十分に出なかつたりする場合がある。また、塗工量が少ないと、基材が原紙の場合、原紙に吸収されるインクが多くなる結果、記録後の用紙が波打ったり(コックリング)、プリンターの拍車(記録後の用紙抑えロールや歯車)による押さえ跡(拍車跡)が目立つことがある。塗工量が多いと、印字濃度が低下したり、塗工層(下塗り層)の強度が低下し粉落ちや傷が付き易くなる場合がある。

【0040】上記下塗り層形成用塗工液は、ブレードコーナー、エアナイフコーナー、ロールコーナー、ブラシコーナー、チャンプレックスコーナー、バーコーナー、リップコーナー、グラビアコーナー、カーテンコーナー等の各種公知公用の塗工装置により塗工、乾燥する。さらに、必要に応じて表層の乾燥後にスーパーキャレンダー、ブラシ掛け等の平滑化処理を施すこともできる。

【0041】このように本発明においては、一層若しくは2層以上の下塗り層を設けた基材上に、(A)平均粒子径が0.02~0.15μmの重合体エマルジョンと、(B)平均粒子径が0.01~0.15μmのコロイダルシリカとを含む表層を設けることができる。該表層形成用塗工液を、基材上に設けた下塗り層上に塗工し乾燥した後、スーパーカレンダー等による平滑化処理により、光沢を付与することもできるが、高い光沢と優れたインクジェット記録適性を付与するには、後述する鏡面ドラムを利用するキャスト方式やフィルム転写方式を採用するのが好ましい。尚、本発明においては、前記したように、上記鏡面ドラムを利用するキャスト方式及びフィルム転写方式の両方式を「キャスト方式」と云う。

【0042】一般にキャスト方式とは、塗工層を、平滑性を有するキャストドラム(鏡面仕上げした金属、プラスチック、ガラス等のドラム)、鏡面仕上げした金属板、プラスチックシートやフィルム、ガラス板等上で乾燥し、平滑面を塗工層上に写し取ることにより、平滑で

光沢のある塗工層表面を得る方法である。本発明において、キャスト方式として加熱した鏡面ドラムを利用するキャスト方式により表層を設ける方法としては、基材上に直接、或いは基材上に設けた下塗り層上に、上記の表層用塗工液を塗工して、該塗工層が温潤状態にある間に加熱された鏡面ドラムに圧接、乾燥して仕上げる方法(ウェットキャスト法)、あるいは一旦乾燥後再温潤した後加熱された鏡面ドラムに圧接、乾燥して仕上げる方法(リウェットキャスト法)、或いはゲル化キャスト法等が例示できる。また、加熱された鏡面ドラムに直接塗工液を塗工した後、基材表面に、或いは基材上に設けた下塗り層面に、圧接、乾燥して仕上げる方法(プレキャスト法)もこのキャスト方式である。上記方法において加熱された鏡面ドラムの温度は、例えば50~150℃、好ましくは70~120℃である。

【0043】さらに、本発明においては、別のキャスト方式としてフィルム転写方式を採用することもできる。フィルム転写方式とは、(イ)上記の表層形成用塗工液を、基材表面、或いは基材上に設けた下塗り層面に塗工して、該塗工層が温潤状態にある間に平滑なフィルムやシートを重ね、乾燥した後、平滑なフィルムやシートを剥離して仕上げる方法、あるいは(ロ)平滑なフィルムやシート上に前記特定の(A)重合体エマルジョンと、特定の(B)コロイダルシリカを含む表層形成用塗工液を塗工して塗工層を設け、温潤状態にあるうちに、あるいは、貼り合せようとする基材面または下塗り層面がある程度温潤状態にある間に、両者を圧接し、乾燥した後平滑なフィルムやシートを剥離して仕上げる方法である。上記平滑なフィルムやシートの平滑性は表面粗さ(JIS B 0601) Ra=0.5μm以下が好ましく、より好ましくはRa=0.05μm以下である。フィルム転写法のキャスト方式に比べ、加熱された鏡面を利用するキャスト方式のほうが、表面平滑性に優れる傾向があり、生産性やコストの点で有利である場合が多い。

【0044】またこれらの方法において、表層形成用塗工液を塗工する場合、ブレードコーナー、エアナイフコーナー、ロールコーナー、ブラシコーナー、チャンプレックスコーナー、バーコーナー、グラビアコーナー等の各種公知の塗工装置が使用できる。また前記したように塗工後、好ましくは前述したように塗工層が温潤状態にある間に(ウェットキャスト法)、あるいは一旦乾燥し再温潤後(リウェットキャスト法)、加熱された鏡面ドラムに圧接、乾燥する等のキャスト仕上げを行うことができる。

【0045】表層形成用塗工液の塗工量は、好ましくは乾燥固形分で1~30g/m<sup>2</sup>、より好ましくは2~20g/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは、3~15g/m<sup>2</sup>である。ここで、1g/m<sup>2</sup>未満では印字濃度や光沢が十分に出ない場合があり、30g/m<sup>2</sup>を越えて多いと効果は飽和し、乾燥に負担がかかり操業性が低下する恐れが

ある。該塗工層をキャスト仕上げにより設けた後で、さらにスーパーカレンダー等により平滑化処理を行うこともできる。

【0046】本発明のインクジェット記録用紙は、光沢性に優れた記録体であるが、記録する面の表面の75%光沢度(JIS Z 8741)は30%以上が好ましく、より好ましくは40%以上、さらに好ましくは65%以上である。上限は特にないが、例えば95%である。本発明のこのような光沢性に優れたインクジェット記録用紙は、優れた画質と写真調の高品位の記録画像が得られる。

#### 【0047】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。また、実施例中の部および%は特に断らない限り、それぞれ重量部および重量%を示す。

【0048】<紙基材の作製>木材パルプ(LBKP; ろ水度500m<sup>1</sup>CSF)100部、焼成カオリン(商品名:アンシレックス、エンゲルハーフ&ミネラル社)9部、市販サイズ剤0.05部、硫酸バンド1.5部、温潤紙力剤0.5部、澱粉0.75部よりなる製紙材料を使用し、長網抄紙機にて坪量120g/m<sup>2</sup>の紙基材を製造した。この紙基材のステキヒトサイズ度は10秒であった。本発明の実施例、比較例ではすべてこの紙基材を用いた。

#### 【0049】<重合体エマルジョンの製造>

(製造例1)攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた装置に、脱イオン水641部、ポリオキシエチレン(n=5)ラウリルエーテル硫酸エステルのナトリウム塩(乳化剤)9部および下記に示す単量体混合物の内10部を仕込み、窒素気流下で75℃まで加熱した。次いで、攪拌下で75℃に保ちながら、過硫酸アンモニウム1.5部を溶解させた脱イオン水溶液10部を加えて重合反応を開始した。ついで、75℃に保ちながら残りの単量体混合物290部を2時間かけて滴下した。さらに同温度で1時間保温して重合反応を完結させた。冷却後、10%アンモニア水でpHを8.0に調整し、脱イオン水で希釈して固体分濃度30%、ガラス転移温度70℃、平均粒子径0.053μmの共重合体エマルジョン(S-1)を得た。

单量体混合物(組成):スチレン108部、メタクリ

ル酸メチル108部、アクリル酸n-ブチル50部、メタクリル酸34部

【0050】(製造例2)乳化剤としてアリルラウリルスルホカハク酸ジエステルのナトリウム塩を使用し、単量体組成を表1に示した組成に変えた以外は製造例1と同様の操作を行い、固体分濃度30%、ガラス転移温度102℃、平均粒子径0.035μmの共重合体エマルジョン(S-2)を得た。

【0051】(製造例3)製造例1と同様の反応装置に、脱イオン水490部と下記に示す組成の単量体乳化物の内10部を仕込み、窒素気流下で70℃まで加熱した。次いで、攪拌下で70℃に保ちながら、過硫酸アンモニウム2.3部を溶解させた脱イオン水溶液10部を加えて重合反応を開始した。ついで、70℃に保ちながら残りの単量体乳化物640部を3時間かけて滴下した。さらに同温度で1時間保温して重合反応を完結させた。冷却後、10%水酸化ナトリウムでpHを7.7に調整し、脱イオン水で希釈して固体分濃度40%、ガラス転移温度91℃、平均粒子径0.085μmの共重合体エマルジョン(S-3)を得た。

单量体、乳化物(組成):单量体:スチレン299.0部、メタクリル酸エチル147.2部、メタクリル酸13.8部,

乳化剤:ポリオキシエチレン(n=10)ノニルアリルフェニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩21部,

脱イオン水 バランス

計653部

【0052】(製造例4、5)单量体組成を表1に示した組成に変えた以外は製造例1と同様の操作を行い、固体分濃度30%の共重合体エマルジョン(S-4、S-5)を得た。

【0053】(比較製造例1)重合温度を100℃に変更し、乳化剤としてポリオキシエチレン(n=30)ノニルフェニルエーテルを使用し、单量体組成を表1に示した組成に変えた以外は製造例3と同様の操作を行い、固体分濃度40%、ガラス転移温度77℃、平均粒子径0.18μmの共重合体エマルジョン(H-1)を得た。

#### 【0054】

【表1】

重合体 エマルジョン名	单量体組成(重量%)								T <sub>g</sub> (℃)	平均 粒子径 (μm)
	(a) 成分		(b) 成分		(c) 成分		(d) 成分			
	St	36.0	MMA	36.0	MAA	11.3	—	—	70	0.053
製造例:	S-1	St	36.0	MMA	16.7	—	—	—	102	0.035
	S-2	St	75.0	MMA	21.0	AA	4.0	—	—	—
	S-3	St	66.0	EVA	32.0	MAA	3.0	—	—	91
	S-4	St	55.0	EA	25.0	AA	17.0	MAA	3.0	0.061
	S-5	St	15.0	i-BMA	80.0	MLA	5.0	—	—	74
比較例:	B-1	St	22.3	MMA	55.8	MAA	6.3	—	—	90
				EA	15.6					0.180

【0055】表中の略号

T<sub>g</sub>:ガラス転移温度

S t : スチレン、MMA : メタクリル酸メチル、n-B A : アクリル酸n-ブチル、EA : アクリル酸エチル、 i-B MA : メタクリル酸イソブチル、EMA : メタクリル酸エチル、MAA : メタクリル酸、AA : アクリル酸、MLA : マレイン酸、MAM : メタクリルアミド  
**【0056】「アニオン性コロイダルシリカ」**  
 A: 平均粒子径0.045μm、pH9.5、固形分40%  
 B: 平均粒子径0.033μm、pH9.5、固形分40%  
 C: 平均粒子径0.130μm、pH10.0、固形分30%  
 D: 平均粒子径0.065μm、pH9.5、固形分40%  
 E: 平均粒子径0.025μm、pH9.1、固形分40%  
 F: 平均粒子径0.012μm、pH9.6、固形分30%  
 G: 平均粒子径0.007μm、pH9.5、固形分30%  
 H: 平均粒子径0.35μm、pH9.3、固形分40%  
**【0057】<インクジェット記録用紙の性能評価>**  
**<インクジェット記録適性>**インクジェットプリンターPM750C(セイコーホン(株)製)を用いて印字を行なった。  
 (ベタ印字部の均一性)シアンインクとマゼンタインクの2色混合のベタ印字部の印字ムラ(濃淡ムラ)を目視にて評価した。  
 ◎:印字ムラは見られず良好なレベル。  
 ○:印字ムラが僅かに見られるが、実用上問題無いレベル。  
 △:印字ムラがややあり、実用上やや問題となるレベル。  
 ×:印字ムラが著しく、実用上重大な問題となるレベル。  
**【0058】(印字ニジミ)**ブラック、シアン、マゼンタ、イエローの各色インクのベタ印字部を境界部が互いに接するように印字し、境界でのニジミを目視にて評価した。  
 ◎:ニジミは見られず良好なレベル。  
 ○:ニジミが僅かに見られるが、実用上問題無いレベル。  
 △:ニジミがややあり、実用上やや問題となるレベル。  
 ×:ニジミが著しく、実用上重大な問題となるレベル。  
 (インクジェット記録後の印字濃度)黒ベタ印字部の印字濃度をマクベスRD-914で測定。  
**【0059】<光沢度>**表面の75°光沢度を、JIS Z8741に従い測定した。  
**【0060】<表面強度>**用紙の表面同士を軽く10回

擦り合せ、表面の傷つきの状態を目視観察した。  
 ○:傷つきはほとんどない。  
 △:やや傷つき、実用上問題となるレベル。  
 ×:傷つきが目立ち、実用上重大な問題となるレベル。  
**【0061】<拍車跡>**インクジェットプリンターPM750C(セイコーホン(株)製)を用いてベタ印字を行い、記録用紙搬送用拍車が記録面に当たりインクを吸収して型が付き易くなった表面に、どの程度の拍車跡を残すかを目視で評価した。  
 ◎:拍車跡はほとんど見られず良好なレベル。  
 ○:拍車跡が若干見られるが、実用上問題のないレベル。  
 △:拍車跡がやや目立ち、実用上問題となるレベル。  
**【0062】実施例1**  
 紙基材上に、下記下塗り層形成用塗工液を、乾燥重量で15g/m<sup>2</sup>になるように、エアーナイフコーテーで塗工、乾燥した。次に、下記表層形成用塗工液を、下塗り層上にロールコーテーで塗工し、ただちに表面温度が80°Cの鏡面ドラムに圧接し、乾燥後、離型させ、光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。このときの表層の塗工量は固形分重量で、10g/m<sup>2</sup>であった。  
 [下塗り層形成用塗工液] (固形分濃度17%、部は固形分重量部を示す。)  
 領料として非晶質シリカ(比表面積340m<sup>2</sup>/g、平均二次粒子径4.5μm、商品名:ファインシールX-45、(株)トクヤマ製)を100部、接着剤としてシリル変性ポリビニルアルコール(商品名:R1130:クラレ(株)製)25部、カチオン性樹脂としてジシアジアミド系樹脂(ネオフィックスE-117;日華化学(株)製)5部、およびカチオン性アクリルアミド系樹脂(スマレッツレジンSR1001;住友化学(株)製)15部、蛍光染料(White x BPSH;住友化学製)2部、分散剤としてポリ磷酸ソーダ0.5部を添加し、固形分濃度18%の下塗り層形成用塗工液を調製した。  
 [表層形成用塗工液] (固形分濃度12%、部は固形分重量部を示す)  
 共重合体エマルジョンS-1と、アニオン性コロイダルシリカAとの固形分比が1/9になるように混合し、精製水で希釈して固形分30%の組成物を調製した。上記組成物100部に対し、増粘・分散剤としてアルキルビニルエーテル・マレイン酸誘導体共重合体1部、離型剤としてレシチン2部よりなる固形分濃度が30%の表層形成用塗工液を調製した。  
**【0063】実施例2~5**  
 共重合体エマルジョンとアニオン性コロイダルシリカとの固形分比を3/7、5/5、7/3、9/1に変更した表層形成用塗工液を調製し使用した以外は、全て実施例1と同様にして光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。

## 【0064】実施例6~10

共重合体エマルジョンS-2と、アニオン性コロイダルシリカBを用いた以外は、実施例1及び実施例2~5と同様にして光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。

## 【0065】比較例1~4

表2に示す様に、共重合体エマルジョンもしくはアニオニン性コロイダルシリカ単独の組成で表層形成用塗工液を

調製し、使用した以外は全て実施例1と同様にして光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。

【0066】このようにして得られたインクジェット記録用紙（キャスト塗工紙）のインクジェット記録適性および白紙光沢を下記に示す方法及び基準で評価した。結果をまとめて表2に示す。

## 【0067】

【表2】

	表面塗工剤						評価結果				
	(A)エマルジョン		(B)コロイダルシリカ		粒子径 平均粒 子径 (μm)	固形分 比 A/B	固形分 比 A/B	評価結果			
	シブ"	シブ"	シブ"	シブ"				ヘッド 均一性	にじみ	印字 濃度	光沢
実施例1	S-1	0.053	A	0.045	1.18	10/90	○	○	2.25	85	○
実施例2	S-1	0.053	A	0.045	1.18	30/70	○	○	2.30	78	○
実施例3	S-1	0.053	A	0.045	1.18	50/50	○	○	2.10	72	○
実施例4	S-1	0.053	A	0.045	1.18	70/30	○	○	2.10	58	○
実施例5	S-1	0.053	A	0.045	1.18	90/10	○	○	2.05	66	○
実施例6	S-2	0.035	B	0.033	1.06	10/90	○	○	2.25	85	○
実施例7	S-2	0.036	B	0.033	1.06	30/70	○	○	2.30	80	○
実施例8	S-2	0.036	B	0.033	1.06	50/50	○	○	2.10	75	○
実施例9	S-2	0.036	B	0.033	1.06	70/30	○	○	2.10	70	○
実施例10	S-2	0.035	B	0.033	1.06	90/10	○	○	2.05	58	○
比較例1	S-1	0.053	—	—	—	100/0	×	×	2.05	60	△
比較例2	S-2	0.036	—	—	—	100/0	×	×	2.05	60	△
比較例3	—	—	A	0.045	—	6/100	○	○	1.80	40	×
比較例4	—	—	B	0.033	—	0/100	○	○	1.80	40	×

【0068】表2の結果より、本発明で規定する重合体エマルジョン(A)とアニオニン性コロイダルシリカ(B)を含む表層を設けた場合、優れた品質が得られるが、(A)と(B)の組成比(固形分重量比)は、好ましくは60/40~3/97の範囲であり、より好ましくは50/50~5/95の範囲であり、さらに好ましくは40/60~7/93の範囲である。

## 【0069】実施例11~20、比較例5~7

表3に示す重合体エマルジョンおよびアニオニン性コロイ

ダルシリカを使用し、重合体エマルジョンとアニオニン性コロイダルシリカとの組成比(固形分比)を30/70に変えた以外は、実施例1と同様にして表層形成用塗工液を調製し、実施例1と同様にして光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。評価結果をまとめて表3に示す。

## 【0070】

【表3】

	表面塗工剤						評価結果				
	(A)エマルジョン		(B)コロイダルシリカ		粒子径 平均粒 子径 (μm)	固形分 比 A/B	固形分 比 A/B	評価結果			
	シブ"	シブ"	シブ"	シブ"				ヘッド 均一性	にじみ	印字 濃度	光沢
実施例11	S-2	0.035	C	0.130	0.27	30/70	○	○	1.95	65	○
実施例12	S-1	0.053	C	0.130	0.41	30/70	○	○	1.90	65	○
実施例13	S-2	0.035	D	0.065	0.54	30/70	○	○	2.05	85	○
実施例14	S-1	0.053	D	0.065	0.82	30/70	○	○	2.10	75	○
実施例15	S-2	0.035	E	0.025	1.40	30/70	○	○	2.30	85	○
実施例16	S-3	0.085	A	0.045	1.89	30/70	○	○	2.05	70	○
実施例17	S-1	0.053	E	0.025	2.12	30/70	○	○	2.15	80	○
実施例18	S-3	0.085	E	0.026	3.40	30/70	○	○	2.10	65	○
実施例19	S-1	0.053	F	0.012	4.42	30/70	○	○	2.20	66	○
実施例20	S-3	0.085	F	0.012	7.08	30/70	○	○	2.00	60	○
比較例5	H-1	0.180	A	0.045	4.00	30/70	△	△	1.80	28	○
比較例6	S-1	0.053	G	0.007	7.57	30/70	△	×	1.95	50	○
比較例7	S-1	0.053	H	0.350	0.15	30/70	×	×	1.70	45	△

【0071】表3に示した実施例11~20の結果より明らかなように、重合体エマルジョンの平均粒子径とアニオニン性コロイダルシリカの平均粒子径との比は、好ましくは0.5~5.0の範囲であり、より好ましくは0.6~4.0の範囲であり、さらに好ましくは0.7~3.5の範囲である。また、比較例5~7の結果より明らかなように、重合体エマルジョンの平均粒子径が0.02~0.15μm、アニオニン性コロイダルシリカの平均粒子径が0.01~0.15μmをはずれたものは、不適当であることが判る。

## 【0072】実施例21~24

表4に示す重合体エマルジョンおよびアニオニン性コロイダルシリカを使用し、重合体エマルジョンとアニオニン性コロイダルシリカとの組成比(固形分比)を30/70に変えた以外は、実施例1と同様にして表層塗工液を調製し、実施例1と同様にして光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。評価結果をまとめて表4に示す。

## 【0073】

【表4】

	表面処理工法						評価結果						
	(A)エマルジョン		(B)コロイド樹脂		粒子径 比	固形分 比	A/B	A/B	均一性	にじみ	印字 強度	光沢	強度
	平均粒 子径 (μ)	粒子径 (μ)	平均粒 子径 (μ)	粒子径 (μ)									
実施例21	S-2	0.035	A	0.045	0.78	30/70	◎	◎	2.35	86	○	○	
実施例22	S-3	0.086	A	0.045	1.89	30/70	◎	◎	2.10	80	○	○	
実施例23	S-4	0.061	A	0.045	1.36	30/70	◎	◎	2.20	85	○	○	
実施例24	S-5	0.052	A	0.045	1.15	30/70	◎	◎	2.30	86	○	○	

【0074】表4は、本発明において、好ましいモノマー組成の重合体エマルジョンを用いた例である。いずれも優れた品質であることが明らかである。

#### 【0075】実施例25

実施例1において、下塗り層形成用塗工液の塗工量を8g/m<sup>2</sup>とした以外は、実施例1と同様にして光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。

#### 【0076】実施例26

実施例1において、下塗り層形成用塗工液の塗工量を11g/m<sup>2</sup>とした以外は、実施例1と同様にして光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。

#### 【0077】実施例27

実施例1において、下塗り層形成用塗工液の塗工量を18g/m<sup>2</sup>とした以外は、実施例1と同様にして光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。

#### 【0078】実施例28

実施例1において、下塗り層形成用塗工液の塗工量を25g/m<sup>2</sup>とした以外は、実施例1と同様にして光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。

#### 【0079】実施例29

紙基材上に実施例1と同様の下塗り層形成用塗工液を、乾燥重量で15g/m<sup>2</sup>になるように、エアーナイフコーチャーで塗工、乾燥した。次に、実施例1で用いた表層用塗工液を、上記の下塗り層上にエアーナイフコーチャーで塗工し乾燥し、インクジェット記録用紙を得た。この時の表層の塗工量は固形分重量で10g/m<sup>2</sup>であった。

#### 【0080】実施例30

紙基材上に実施例1と同様の下塗り層形成用塗工液を、乾燥重量で15g/m<sup>2</sup>になるように、エアーナイフコ

ーターで塗工、乾燥した。次に、実施例1で用いた表層形成用塗工液を、上記の下塗り層上にエアーナイフコーチャーで塗工し、乾燥後、熱スープーキャレンダーを圧力50Kgで2回行ない仕上げた光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。この時の表層の塗工量は固形分重量で10g/m<sup>2</sup>であった。

#### 【0081】実施例31

実施例1で用いた表層形成用塗工液を、紙基材上に直接、ロールコーチャーで塗工し、ただちに表面温度が80℃の鏡面ドラムに圧接し、乾燥後、離型させ、光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。このときの塗工量は固形分重量で、10g/m<sup>2</sup>であった。

#### 【0082】実施例32

実施例1で用いた表層形成用塗工液を、紙基材上に直接、エアーナイフコーチャーで塗工し、乾燥後、熱スープーキャレンダーを圧力50Kgで2回行ない、光沢タイプのインクジェット記録用紙を得た。この時の塗工量は固形分重量で10g/m<sup>2</sup>であった。

#### 【0083】比較例8

実施例1において、下塗り層まで設けたものを用いた。表層を設けていない。

#### 【0084】比較例9

実施例1で用いた原紙をそのまま用いた。

【0085】実施例25～32、比較例8～9の結果を実施例1と比較してまとめて表5に示す。また、拍車跡については、ベタ印字部について、拍車跡を目視評価した。

#### 【0086】

#### 【表5】

	下塗り層 塗工量 (g/m <sup>2</sup> )	評価結果					
		均一性	にじみ	印字 強度	光沢	表面強度	拍車跡
実施例25	8	◎	◎	2.35	71	◎	○
実施例26	1.1	◎	◎	2.30	82	◎	◎
実施例1	1.5	◎	◎	2.25	85	◎	◎
実施例27	1.8	◎	◎	2.20	87	◎	◎
実施例28	2.5	◎	◎	2.00	87	○	◎
実施例29	1.5	◎	◎	1.80	20	◎	◎
実施例30	1.5	◎	○	1.90	50	◎	◎
実施例31	—	△	△	1.40	55	◎	△
実施例32	—	△	△	1.30	45	◎	△
比較例8	1.5	○	○	1.60	5	◎	◎
比較例9	—	×	×	1.20	7	◎	◎

【0087】表5に示すように、本発明で規定する塗工層を設けない場合(比較例8、9)は優れた品質のものが得られない。また、本発明で規定する表層を設けた場合でも、更に下塗り層を設けたものは、印字品位、光沢

がより優れている。表層は、キャスト方式によるもの、印字品位、光沢に特に優れている。さらに、下塗り層の塗工量が10～20g/m<sup>2</sup>の範囲であると、特に印字品位、光沢が優れるばかりでなく、拍車跡がなく、

強度も極めて良好である。

【0088】

【発明の効果】本発明の基材上に特定の表層を設けたインクジェット記録用紙は、特に白紙部および印字部の光沢、印字濃度、インク吸収性、記録画質等のインクジェ

ット記録適性に優れ、更に下塗り層を設けたものは、これらの性能がより優れたものとなる。また、本発明のキャスト方式による製造方法により、特に印字品位、光沢に優れたインクジェット記録用紙を有利に製造することができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 平木 紀子  
東京都江東区東雲一丁目10番6号 王子製  
紙株式会社東雲研究センター内

Fターム(参考) 2C056 FC06  
2H086 BA13 BA15 BA21 BA33 BA34  
BA41 BA45